

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

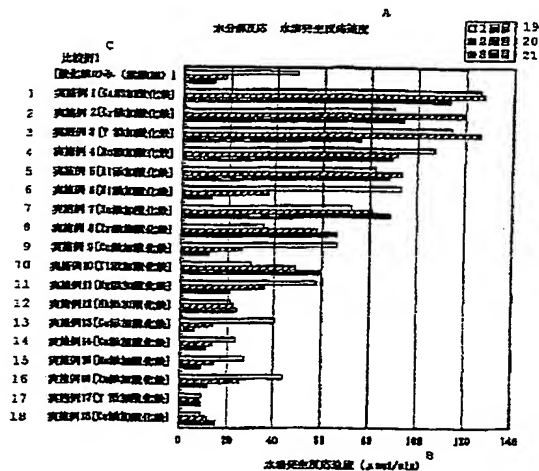
(10) 国際公開番号
WO 02/081368 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/10, 3/06 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹中 社 (TAK-
ENAKA, Sakae) [JP/JP]; 〒144-0045 東京都 大田区
南六郷 3-23-1-1303 Tokyo (JP). 中村 清純 (NAKA-
MURA, Kiyozumi) [JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県 三郷市
高州 2 丁目 1 7 6 番 1 号 ウチヤ・サーモスタット株
式会社内 Saitama (JP). 飯塚 和幸 (IIZUKA, Kazuyuki)
[JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県 三郷市 高州 2 丁目
1 7 6 番 1 号 ウチヤ・サーモスタット株式会社内
Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03257
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 1 日 (01.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-102845 2001 年 4 月 2 日 (02.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ウチヤ・
サーモスタット株式会社 (UCHIYA THERMOSTAT
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県 三郷市 高州 2 丁
目 1 7 6 番 1 号 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 大音 義之 (OSUGA, Yoshiyuki); 〒102-0084
東京都 千代田区 二番町 8 番地 2 O 二番町ビル 3 F
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SF, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN AND APPARATUS FOR SUPPLYING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素製造方法及び水素供給装置



- A...DECOMPOSITION OF WATER RATE OF HYDROGEN GENERATION
B...RATE OF HYDROGEN GENERATION (ml/min)
C...COMPARATIVE EXAMPLES (IRON OXIDE ALONE
(NO OTHER METAL ADDED))
- 1...EXAMPLE 1 [IRON OXIDE WITH Ga ADDED]
2...EXAMPLE 2 [IRON OXIDE WITH Cr ADDED]
3...EXAMPLE 3 [IRON OXIDE WITH V ADDED]
4...EXAMPLE 4 [IRON OXIDE WITH Mo ADDED]
5...EXAMPLE 5 [IRON OXIDE WITH Al ADDED]
6...EXAMPLE 6 [IRON OXIDE WITH Ni ADDED]
7...EXAMPLE 7 [IRON OXIDE WITH Sc ADDED]
8...EXAMPLE 8 [IRON OXIDE WITH Zr ADDED]
9...EXAMPLE 9 [IRON OXIDE WITH Cu ADDED]
10...EXAMPLE 10 [IRON OXIDE WITH Ti ADDED]
11...EXAMPLE 11 [IRON OXIDE WITH Mg ADDED]
12...EXAMPLE 12 [IRON OXIDE WITH Nb ADDED]
13...EXAMPLE 13 [IRON OXIDE WITH Co ADDED]
14...EXAMPLE 14 [IRON OXIDE WITH Ca ADDED]
15...EXAMPLE 15 [IRON OXIDE WITH Mn ADDED]
16...EXAMPLE 16 [IRON OXIDE WITH Zn ADDED]
17...EXAMPLE 17 [IRON OXIDE WITH Y ADDED]
18...EXAMPLE 18 [IRON OXIDE WITH Ce ADDED]
19...THE FIRST TIME
20...THE SECOND TIME
21...THE THIRD TIME

(57) Abstract: A method for producing hydrogen by contacting water, steam or a gas containing steam with iron or iron oxide, characterized in that a metal except iron (for example, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Al, Ga, Mg, Sc, Ni or Cu) is added in addition to iron or iron oxide. The method provides a hydrogen-generating medium which achieves a high rate of hydrogen generation, can prevent the activity of hydrogen generation from being decreased and has good durability to the repeat of oxidation and reduction.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/081368 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PC7ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

鉄または酸化鉄に水、水蒸気、または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に鉄以外の他の金属（例えば、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、Ni、Cu等）を添加することで、水素発生反応速度が速く、活性が低下することなく、酸化還元の繰り返しに対する耐久性のある水素発生媒体が提供される。

明細書

水素製造方法及び水素供給装置

5 技術分野

本発明は、水を分解し水素を効率良く製造する技術に関する。

背景技術

石油・天然ガスを原料とした部分酸化や水蒸気改質は水素合成の際に多くの炭酸ガスを発生する。そこで、炭酸ガスを発生しない方法として太陽熱を利用したUT-3サイクルや、特開平07-267601号公報の方法が提案されている。しかし、この方法は太陽熱を利用するに当たり、大きなシステムが必要で、コストもそれに伴い多大なものになる。

また、水素を安全に貯蔵・運搬する手段として高圧ボンベの代わりに、水素吸蔵合金を用いる提案が多くなされているが、水素吸蔵合金への水素吸蔵には高い水素圧が必要であり、空気および水蒸気雰囲気下で使用できず、非常に高価である、などの問題点がある。

水素と空気を原料とした燃料電池の場合、メタノールやガソリンの水蒸気改質により水素を供給する方法が一般的で、多くの発明がなされているが、いずれの方法も一酸化炭素、炭酸ガスの発生が同時に起こり、特に一酸化炭素は燃料電池電極の被毒の問題により、10ppm以下に除去するための装置が必要となり、コストが多大にかかっている。

水から水素を製造する方法として、スチームアイアン法が知られている。この方法は、鉄のみの酸化還元 ($\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ (Fe_3O_4) $\rightarrow \text{Fe}$) を反応に利用する方法だが、反応には例えば600℃以上の高い温度が必要であり、酸

化還元を繰り返すと金属鉄が凝集していく、いわゆるシンタリングが発生し、金属鉄の活性が急速に低下するという欠点があった。従って、シンタリング現象が起こらない、耐久性に優れ、高い活性を示す水素発生媒体（酸化還元材料）が要望されていた。

5

発明の開示

本発明の目的は、水素発生反応速度が速く、活性が低下することなく、酸化還元の繰り返しに対する耐久性のある水素発生媒体（酸化還元材料）を提供することにより、効率的に水を分解し水素を製造する方法を提供することにある。

- 10 本発明は、上記の目的を達成するために、請求項1に記載のように、鉄または酸化鉄に水、水蒸気、または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に鉄以外の他の金属を添加したことを特徴とするものである。

- 本発明において、原料として使用する水は、必ずしも純水でなくてもよく、
15 水道水、工業用水などが用いられる。

また、本発明に用いる鉄は、純鉄、酸化鉄、または硝酸鉄などの鉄化合物が原料に用いられる。

- 更に、本発明に用いられる添加される金属は、IUPACの周期律表の4族、5族、6族、13族の金属の少なくとも1つであり、好ましくは、Ti、Zr、
20 V、Nb、Cr、Mo、Al、Gaのいずれかにより選ばれる。または、Mg、Sc、Ni、Cuのいずれかを用いることもできる。

鉄または酸化鉄に添加する他の金属の添加量は、金属原子のモル数で計算して、好ましくは全金属原子の0.5～30mol%、より好ましくは0.5～15mol%になるように調製する。

- 25 金属の添加方法は、物理混合または含浸法、好ましくは共沈法により調製す

る。調製した鉄化合物は、効率よく利用するために、粉末状またはペレット状、円筒状、ハニカム構造、不織布形状など、反応に適した表面積の大きい形状が選択され、水の分解反応に用いられる。

この鉄化合物は、反応装置内に置かれ、水素などにより還元する。この還元
5 された鉄化合物に、水、水蒸気、または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する。この際、水と反応した鉄は酸化鉄になる。なお、この酸化・還元反応は600℃未満の低い温度で行うこともできる。

本発明によれば、局地設備用、工場用、家庭用、もしくは車両搭載用の燃料電池に、燃料電池の電極を被毒する一酸化炭素の発生なしに、水素を安価に供給
10 することができる。製造した水素は燃料電池に用いられるだけでなく、水素バーナなどの広範囲な水素供給手段として用いることができる。また、還元された鉄化合物を容器に充填させ可搬型水素供給カセットとして、前述したような燃料電池などへの水素供給手段に用いることができる。

更に、本発明によれば、内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも
15 とも2つの配管取り付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体が鉄または酸化鉄を主成分とし、これに他の金属が添加されたものであり、該カセットは前記配管取り付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取り付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水素供給装置が提供される。

20 カセットの内部にはヒータが設けられていてもよい。更に、カセットには不活性ガスまたは空気を供給する配管が設けられていてもよい。

水と反応し酸化された鉄は、再度水素などにより還元され、活性が低下することなく繰り返し酸化還元媒体として用いることができる。

前記のような効果が得られる理由としては、シンタリングの防止、固体中の
25 酸素拡散速度の促進、表面での水分解活性の向上などが考えられる。

図面の簡単な説明

図 1 A 及び図 1 B は、本発明の実施例に用いた鉄化合物の反応システムの概略図であり、それぞれ、還元反応工程と水分解反応工程を示している。

- 5 図 2 A ～ 2 E は、Ga 添加酸化鉄、Mo 添加酸化鉄、Al 添加酸化鉄、Zr 添加酸化鉄、および酸化鉄のみの場合における水分解反応および還元反応の状況を示す図であり、図 2 A、2 C、2 E はそれぞれ 1 回目、2 回目、3 回目の水分解反応を示し、図 2 B および 2 D はそれぞれ 1 回目と 2 回目の還元反応を示している。

- 10 図 3 A ～ 3 E は、Sc 添加酸化鉄、Cr 添加酸化鉄、V 添加酸化鉄、および酸化鉄のみの場合における水分解反応および還元反応の状況を示す図であり、図 3 A、3 C、3 E はそれぞれ 1 回目、2 回目、3 回目の水分解反応を示し、図 3 B および 3 D はそれぞれ 1 回目と 2 回目の還元反応を示している。

図 4 は、水分解反応時の水素発生反応速度を示すグラフである。

- 15 図 5 A ～ 5 E は、本発明の金属添加方法による効果を示す図であり、図 5 A、5 C、5 E はそれぞれ 1 回目、2 回目、3 回目の水分解反応を示し、図 5 B および 5 D はそれぞれ 1 回目と 2 回目の還元反応を示している。

図 6 は、本発明の、酸化・還元鉄媒体（本発明の金属が添加された酸化鉄）が入った反応容器と水供給装置とを管で結合させた構成からなる水素供給装置
20 を示す図である。

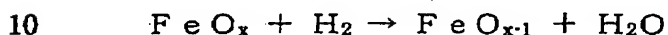
図 7 は、還元された酸化・還元鉄媒体の入ったカセットが、燃料電池に接続された状態を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明の一実施の形態に用いた鉄化合物の反応システムの概略を図 1 A およ

び図 1 B に示し、図 1 A は還元反応工程であり、図 1 B は図 1 A で還元された鉄化合物と水蒸気による水分解反応工程である。図 1 A および図 1 B に示す装置では、反応器 1 およびガス循環ポンプ 2 をガラス管 3、4 で連結して閉鎖型ガス循環系反応装置が構成されている。また、系内のガスの圧力を測定する圧力計 5 がガラス管 4 に連結されている。圧力計 5 により系内のガスの圧力を測定することで、還元量（還元のために使われる水素の消費量から計算する量）などを測定することができる。

図 1 A に示す還元反応工程では、反応器 1 は電気炉 6 により例えば 330℃ 程度に加熱され、以下のような還元反応が起こる。



反応器 1 の下流に水蒸気トラップ 7 が設置されている。この水蒸気トラップ 7 は、ドライアイスエタノールで冷却するようにしており、ドライアイス温度が例えば -76℃ 程度に設定される。上記還元反応で生成した水は、この水蒸気トラップ 7 内で凝固し、系内から除去される。

15 図 1 B に示す水分解反応工程では、反応器 1 は電気炉 6 により例えば 380℃ 程度に加熱され、以下のような水分解反応が起こる。



図 1 A に示す水蒸気トラップ装置 7 により凝集した水（鉄化合物の還元により生成した水）を、今度は冷水で例えば 14℃ 程度に加温することで蒸発させる。

20 反応器 1 に収納される鉄化合物は以下のような共沈法（尿素法）にて調製した。すなわち、超音波で 5 分間脱気した水 1 リットル中に、硝酸鉄(III)九水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.0194 mol、添加するガリウムの硝酸塩（ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.0006 mol、沈殿剤として 1.0 mol の尿素を加え、溶解させた。

混合溶液を攪拌しながら90℃に加熱し、3時間同温度に保持した。反応終了後48時間放置・沈殿させ、吸引濾過を行った。沈殿を80℃で24時間程度乾燥させ、その後、300℃で3時間、500℃で10時間空気焼成を行った。試料中の鉄の量が酸化第二鉄 (Fe_2O_3) として50mgになるように秤量し、

- 5 添加した金属原子は全金属原子の3mol%となるようにした。

- 水素による還元反応を行う前に、試料を反応器1に入れ、400℃に加熱した後、30分の真空排気を行った。分圧約8.0kPaの酸素を1時間試料に接触させ完全酸化させ、その後、真空度が 1.3×10^{-5} kPa以下に達するまで再び30分以上の真空排気を行った。以下に示す実施例においては、還元
- 10 反応と水蒸気を接触させ水素を製造する水分解反応の前にはいずれも真空度が 1.3×10^{-5} kPa以下に達するまで30分以上の真空排気を行った。

- 次に、図1Aに示す還元反応を以下のように行った。すなわち、装置内に初期圧33.3kPaとなるように水素を導入し、330℃で試料に接触させた。系内の水素の消費量で還元度を見積もり、試料中の酸化第二鉄 (Fe_2O_3) が還元度80%に達したところ(系内の水素量約190 μmol)で、反応を終了
- 15 させた。ここで述べる還元度とは、図1A中の下部に示すように、酸化第二鉄 (Fe_2O_3) の状態を還元度0%とし、金属鉄 (Fe) の状態を還元度100%として換算した数値である。

- 水素による還元反応が終了した後、図1Bに示す水分解反応を、次のように
- 20 行った。すなわち、装置内に水を導入し、前記還元反応で生じた水と合わせて 9.39×10^{-4} molとなるようにし、水を14℃に保った。このとき水蒸気圧は約1.5kPaであった。アルゴンの初期圧力が12.5kPaとなるよう導入し、10分間循環させた後、380℃で試料に接触させた。系内の水素の発生量で還元度を見積もり、試料中の酸化鉄が還元度30%まで戻ったところ(系内の水素量約660 μmol)で反応を終了させた。
- 25

- 上記の水分解反応が終了した後、再度還元反応を行い、水分解反応を計3回
行った。図2A～2Eに、Ga添加酸化鉄(○記号)、Mo添加酸化鉄(△記号)、
Al添加酸化鉄(□記号)、およびZr添加酸化鉄(×記号)の実施例について
の水分解反応および還元反応の状況を示す。なお、図2A～2E中の●印は、
- 5 共沈法(尿素法)により調製した酸化鉄のみを水分解・還元反応に使用した結
果の比較例である。この比較例も前述と同様な条件で調製されたものである。

- すなわち、図2Aにおいては、例えば、前述の共沈法(尿素法)にて調製し
たガリウム添加酸化鉄を80%還元処理した試料に、時間0分で水蒸気トラッ
プ装置から凝集した水を蒸発させることにより、水蒸気を接触させ水素を発生
- 10 させた(図中○印)。

還元されたガリウム添加酸化鉄は、水の分解により発生した酸素により、再
び酸化された。ガリウム添加酸化鉄の還元度が30%(80%→30%に酸化
した)になったところ(系内の水素量約660 μmol)で反応を終了させ、
発生した水素は真空排気した。

- 15 図2Bにおいて、新たに系内に約660 μmol の水素を導入し、図2Aに
て酸化されたガリウム添加酸化鉄の還元反応を行った。系内の水素が消費され
ていき、ガリウム添加酸化鉄の還元度が80%になったところ(系内の水素量
約190 μmol)で反応を終了した。

- 図2Cにおいては、2回目の水分解反応であり、図2Dはその後の還元反応、
- 20 図2Eは3回目の水分解反応である。

図2Cにおいて、酸化鉄のみの水分解反応では、系内の水素量が約190 μmol
から約660 μmol になるまで約90分かかったのに対し、本発明に
よる、ガリウム添加酸化鉄の水分解反応では、約5分にて約660 μmol に
達することができた。

- 25 図2Dにおいて、本発明に係るガリウム添加酸化鉄の還元反応は、酸化鉄の

みの還元反応と比較して、反応時間を短縮することができた。

3回目の水分解反応を示す図2Eにおいて、酸化鉄のみの水分解反応では、時間が210分経過しても約 $660\mu\text{mol}$ （還元度が30%）まで戻らなかった。一方、本発明に係る、ガリウム添加酸化鉄の水分解反応では、1回目の水分解反応とほぼ変わらず約5分にて約 $660\mu\text{mol}$ （還元度が30%）に達することができた。

図3A～3Eに、共沈法（尿素法）により調製した酸化鉄のみの場合と、図2A～2Eに示した添加金属以外の金属（Sc添加酸化鉄、Cr添加酸化鉄およびV添加酸化鉄）を添加した試料の場合とにおける、水分解反応および還元反応の状況を示す。

この結果をみても、Sc、Cr、V等の金属を添加することでも、水分解・還元反応効率が非常に向上することがわかる。

表1は、図2A～2Eおよび図3A～3Eに示すグラフにおける水分解反応のときの水素発生反応速度（すなわち、系内の水素量約 $280\mu\text{mol}$ から約 $370\mu\text{mol}$ （還元度70%から60%）までの曲線の傾きを表した数値）を比較した結果であり、図4は表1をグラフ表示したものである。なお、表1および図4には、図2A～2Eおよび図3A～3Eに示したと同様な実験を、前述した金属以外の金属（Ni、Cu、Ti、Mg、Nb、Co、Ca、Mn、Zn、Y、Ce）を添加した試料を用いた結果と合わせて、実施例1～18、比較例1として示している。

【表 1】

	主原料 (硝酸鉄)	添加物		水分解反応速度 ($\mu\text{mol}/\text{min}$)		
		元素名	使用した試薬	1回目	2回目	3回目
比較例 1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	添加なし	48.9	17.7	12.8
実施例 1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ga	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	126.2	128.0	113.4
実施例 2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	90.4	119.5	94.2
実施例 3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	V	NH_4VO_3	114.2	126.5	75.8
実施例 4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	106.8	91.5	89.3
実施例 5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	82.3	93.3	88.4
実施例 6	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sc	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	72.0	80.9	88.6
実施例 7	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Zr	$\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	35.5	57.5	65.7
実施例 8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ti	$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.2	48.9	59.7
実施例 9	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57.7	36.0	20.9
実施例 10	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nb	3,7-酸-17' (18.6wt% Nb_2O_5)	21.2	22.2	23.7
比較例 2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23.4	13.4	10.5
比較例 3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27.3	14.0	8.6
比較例 4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40.4	13.2	6.3
比較例 5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	93.1	37.2	12.4
比較例 6	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	66.1	26.0	12.0
比較例 7	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44.0	25.1	12.0
比較例 8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.1	8.2	8.9
比較例 9	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.0	11.6	15.0

表 1 および図 4 によると、鉄または酸化鉄に鉄以外の金属を添加した本発明により、水素発生反応速度が大幅に向上することがわかり、水分解反応の繰り返しによる活性の低下も防げる。なお、実施例 12 のニオブ (Nb) は、1 回目の水素発生反応速度は目立って高くないが、繰り返しによる活性低下がなく、
5 非常に安定した物質である。

また、本実施例での水分解反応実験では、請求項 2 ～ 4 に含めなかった添加物 (Co、Ca、Mn、Zn、Y、Ce) については、水素発生反応速度が著しく速くはならなかったが、水分解・還元反応実験の繰り返しによる、活性の劣化が少ないものもある。表 1 および図 4 では、水分解・還元反応実験の繰り返しを 3 回しか行っていないが、多く繰り返した場合に、水素発生効率向上に
10 効果がある可能性があるため、現在追加実験を行い調査中である。

次に、図 5 A ～ 5 E に本発明の金属の添加方法による効果を示す。すなわち、図 5 A ～ 5 E には、共沈法 (尿素法) によりジルコニウムを添加調製した試料と、含浸法にてジルコニウムを添加調製した試料と、市販の酸化第二鉄粉末 (Fe_2O_3 : 和光純薬工業株式会社製) の水分解・還元反応の比較を示す。
15

共沈法 (尿素法) は前述と同様の方法を実施し、その結果は前述した通りである。

含浸法によるジルコニウムの添加方法は以下のように行った。水、60 ml 中に添加するジルコニウムの塩化物 ($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 関東化学株式会社製) $4.52 \times 10^{-4} \text{ mol}$ を溶解し、80℃で攪拌しながら、酸化第二鉄 (Fe_2O_3 : 和光純薬工業株式会社製) 0.0146 mol を加えた。120℃で乾燥させた後、300℃で2時間、500℃で5時間空気焼成を行った。
20

共沈法 (尿素法)、含浸法とも、添加したジルコニウム原子は全金属原子の 3 mol % となるようにし、鉄の量は酸化第二鉄 (Fe_2O_3) として 50 mg になるように秤量した。
25

また、市販の酸化第二鉄粉末 (Fe_2O_3 : 和光純薬工業株式会社製) も 50 mg になるように秤量した。

なお、試料の前処理は、前述と同様に行った。

図 5 A は、前述の水分解反応と同様に反応時間 0 分において水蒸気を導入し、
5 試料に水蒸気を接触させ水素を発生させ、1 回目の水分解反応を示す図である。

図 5 B は、その後の還元反応、図 5 C は 2 回目の水分解反応、図 5 D はその後の還元反応、図 5 E は 3 回目の水分解反応を示す図である。

図 5 A ~ 5 E 中の、□ は共沈法 (尿素法) により調製した試料の水分解・還元反応、△ は含浸法により調製した試料の水分解・還元反応、○ は市販の酸化
10 第二鉄粉末の水分解・還元反応を示す。

市販の酸化第二鉄粉末の水分解反応は回数が増すごとに、水素発生反応の反応速度が遅くなり、約 $660 \mu\text{mol}$ (還元度が 30%) に達するまで、長い時間を要する。一方、含浸法により調製した試料の水分解反応は、市販の酸化第二鉄粉末の水分解反応より、短い時間で約 $660 \mu\text{mol}$ に達し、更に共沈法
15 (尿素法) により調製した試料の水分解反応は、約 $660 \mu\text{mol}$ に達する時間が大幅に短くなり、図 5 E では、10 分で約 $660 \mu\text{mol}$ に達した。

また、還元反応も図 5 D に示すように、市販の酸化第二鉄粉末の還元反応より、共沈法 (尿素法) により調製した試料の還元反応、約 $190 \mu\text{mol}$ (還元度 80%) に達する時間が早くなる。

20 以上に示すように、市販の酸化第二鉄粉末の水分解・還元反応より、含浸法により調製した試料の方が水分解・還元反応効率が向上し、共沈法 (尿素法) により調製した試料の水分解・還元反応は非常に効率が向上し、水分解・還元を繰り返しても活性が低下することはない。

表 2 は、前述と同様の共沈法 (尿素法) により調整した、酸化鉄のみの試料
25 とガリウム添加酸化鉄を使用し、異なる温度 (250°C 、 400°C) でそれぞれ

れ1回水分解反応を行ったときの、水素発生反応速度の結果を示す（水素発生反応速度の計算方法は前記と同様）。

【表2】

	主原料 (硝酸鉄)	添加物		水素発生反応速度 ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	
		元素名	使用した試薬	250℃	400℃
比較例 2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	添加なし	0.5	11.2
実施例 19	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ga	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13.3	169.1

- 5 表2に示されるように、400℃の反応温度では、ガリウム添加酸化鉄（実施例19）の反応速度は酸化鉄のみの試料（比較例2）と比較し、約15倍速くなった。また、250℃のガリウム添加酸化鉄の反応速度は、400℃での酸化鉄のみの試料の反応速度に近く、ガリウム添加酸化鉄を使用することで反応温度が下げられ、水素を必要とする系（燃料電池など）への水素供給エネルギーの削減に非常に効果的である。

本発明の方法を採用した水素供給装置の一実施の形態を図6に示す。図6の装置は、本発明の、酸化・還元鉄媒体（本発明の金属が添加された酸化鉄）19が入った反応容器11と、水を供給するための装置12を管13で結合させた構成であり、その全体を、水素を供給するためのカセット20として構成したものである。前述の実施例では、反応の系がクローズされた、閉鎖型ガス循環系反応装置にて実験を行ったが、図6に示すように、ガス流通式の反応にも使用できる。

- 水分解・還元反応を行う反応容器11は、水供給装置12と管13で接続され、水供給装置12は、不活性ガスまたは空気を導入する管14と接続される。
- 20 不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウムなどである。窒素（不活性ガス）は、反応を潤滑に行うためのキャリアガスとして、または系内の空気（酸素）をバージするために使用されるが、必ずしも必要としない。また、空

気も、反応を潤滑に行うためのキャリアガスとして使用されるが、必ずしも必要としない。カセット 20 内の水は、必要に応じてカセット 20 外部から水供給装置 12 に補充することができるように、管 15 接続される場合もある。

反応容器 11 は水素や水蒸気排出のための管 16 と接続され、水分解反応を行
5 行い、発生させた水素を、固体高分子型燃料電池など水素を必要とする系に送られる。水分解・還元反応や水を気化させるための熱を供給する熱源としてヒータ 17 がカセット 20 内部に設置されている。熱源は一般的に使用される電気炉、ヒータ、誘導加熱、触媒燃焼加熱、化学反応による発熱のいずれでもよい。反応容器 11 はステンレススチール、アルミなどの金属やアルミナ、ジル
10 コニアなどのセラミックス、フェノール、ポリフェニレンサルファイドなど耐熱性プラスチックなどで作られ、熱や内外圧力に耐え得る構造をとっている。

カセット 20 内にはシリカ繊維などの断熱材 17a が挿入され、カバー 21 で覆われている。カセット 20 のガス導入排出口にはそれぞれフィルター 18 が設けられている。

15 また、図 6 に示した実施例ではカセット 20 の内部に水供給装置 12 を設けているが、これを設けずに水供給用の管 15 から反応容器 11 内に直接に水を供給するようにしてもよいし、水蒸気を含む不活性ガスや空気を管 14 から導入してもよい。更に、この実施例ではカセット 20 の内部にヒータ 17 を設置
20 しているが、ヒータをカセット 20 に設けずに、カセットとは別に設置するようにしてもよい。

図 7 は、還元された酸化・還元鉄媒体の入ったカセット 20 が、固体高分子型燃料電池 30 に接続された状態を示す。還元された酸化・還元鉄媒体 19 と水が反応し、カセット 20 から水素が発生する。発生した水素は固体高分子型燃料電池 30 と接続された管 25 を通して、固体高分子型燃料電池 30 の燃料
25 極 31 へ供給される。固体高分子型燃料電池 30 の空気極 32 へは空気が導入

され、水素と空気中の酸素の反応により、電気エネルギーが取り出される。

本発明に係る水素製造方法は、以上のように構成されているため、次のような効果を得ることができる。

鉄または酸化鉄に鉄以外の他の金属が添加されたことで、単位重量あたりの
5 水素発生反応速度、水素発生総量が向上したことにより、固体高分子型燃料電池などの水素を必要とする系に、非常に効率的に水素を供給することができる。

また、水素を発生し終わった酸化・還元鉄媒体を再び還元することでリサイクルでき、繰り返し使用しても活性が低下することはない。

更に、水素発生反応速度が酸化鉄のみの反応と比較して、ガリウム添加酸化
10 鉄を用いた場合に、400℃の反応温度では、反応速度15倍速くなった。ガリウム添加酸化鉄を用いた場合は、250℃の反応温度で済み、水素を必要とする系（燃料電池など）への水素供給エネルギーの削減に非常に効果的である。

本発明で添加する鉄以外の金属が、高価な金属だとしても、反応効率向上には3mol%の少量で効果があるため、低コストで水素製造を行うことが
15 できる。

また、本発明ではカセットから発生するガスは純粋な水素と水蒸気以外の不純物は含まないため、低温作動型燃料電池（固体高分子型、リン酸型、KOH型など）の燃料極を被毒することではなく、CO除去装置も必要でなくシンプルなシステムで構成されるので、経済的な効果が大きい。

20

産業上の利用可能性

本発明は、前述したように、局地設備用、工場用、家庭用、もしくは車両搭載用の燃料電池に、燃料電池の電極を被毒する一酸化炭素の発生なしに、水素を安価に供給することのできる水素供給手段として利用可能である。製造した
25 水素は燃料電池に用いられるだけでなく、水素バーナなどの広範囲な分野に利

用可能である。また、還元された鉄化合物を容器に充填させ可搬型水素供給カセットとして、燃料電池などへの水素供給手段に用いることができる。

請求の範囲

1. 鉄または酸化鉄に水、水蒸気、または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に鉄以外の他の金属を添加したことを特徴とする水素製造方法。
- 5 2. 前記添加する金属が周期律表の4族、5族、6族、13族の金属の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の水素製造方法。
3. 前記添加する金属がTi、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Gaの少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の水素製造方法。
- 10 4. 前記添加する金属がMg、Sc、Ni、Cuの少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の水素製造方法。
5. 前記金属の添加を共沈法により行うことを特徴とする請求項3または4記載の水素製造方法。
6. 内部に水素発生用媒体(19)が収納されるとともに少なくとも2つの
- 15 配管取り付け手段(13、16)を具備した可搬カセット(20)からなり、前記水素発生用媒体(19)が鉄または酸化鉄を主成分とし、これに他の金属が添加されたものであり、該カセット(20)は前記配管取り付け手段の一方(13)を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取り付け手段(16)から水素消費装置(30)へ供給可能
- 20 であることを特徴とする水素供給装置。
7. 前記カセット(20)の内部にヒータ(17)が設けられていることを特徴とする請求項6に記載の水素供給装置。
8. 前記カセット(20)には不活性ガスまたは空気を供給する配管(14)が設けられていることを特徴とする請求項6または7に記載の水素供給装置。

1/8

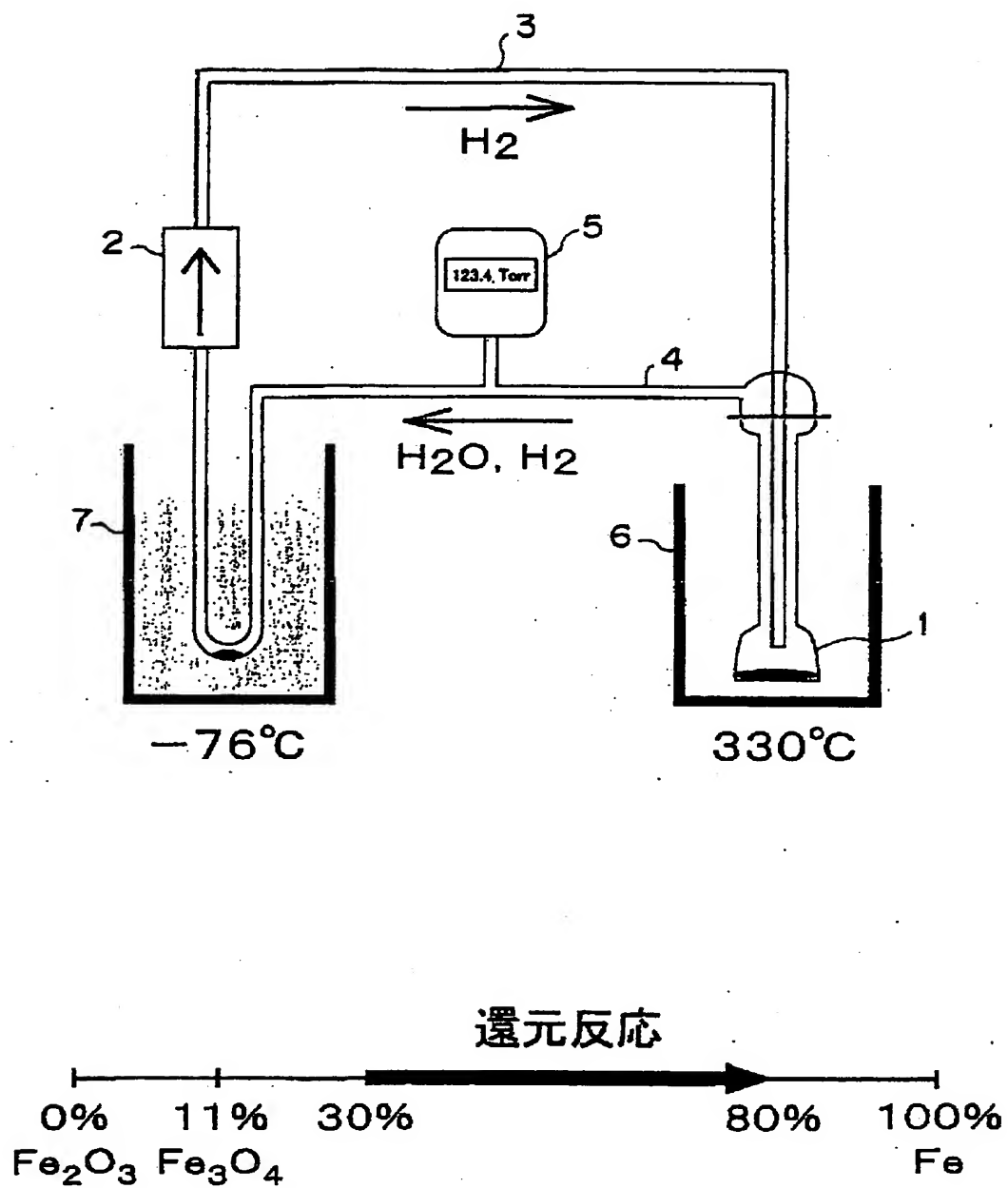
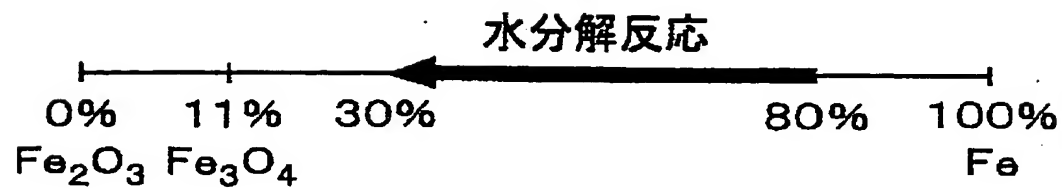
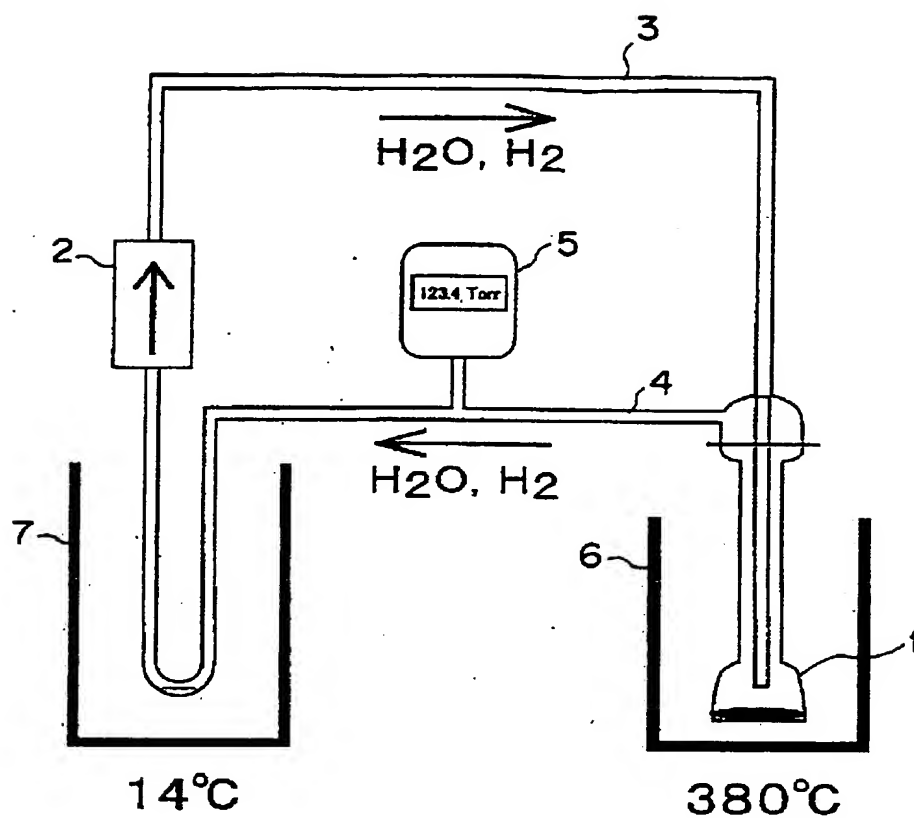


図 1A

2/8



3/8

図2A 水分解反応 1回目

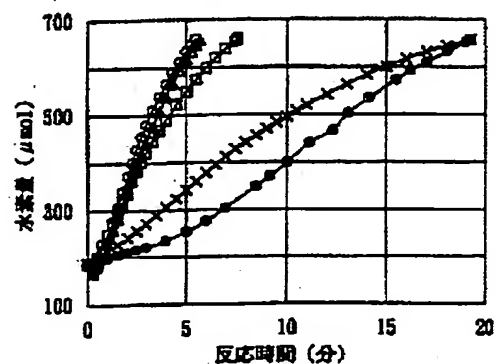


図2B 還元反応 1回目

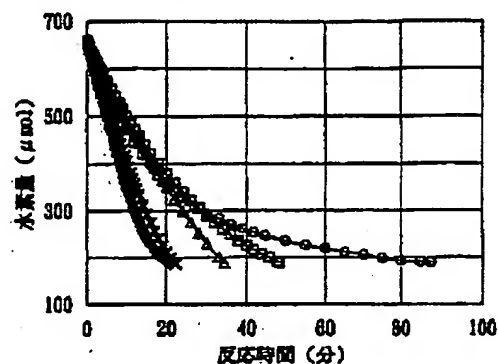


図2C 水分解反応 2回目

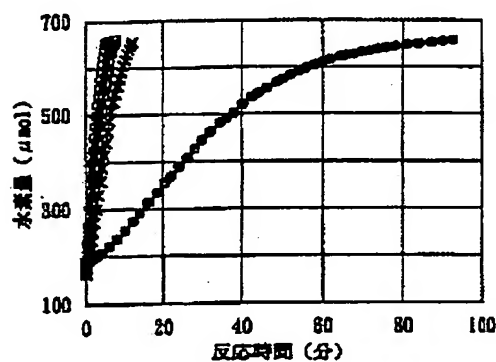


図2D 還元反応 2回目

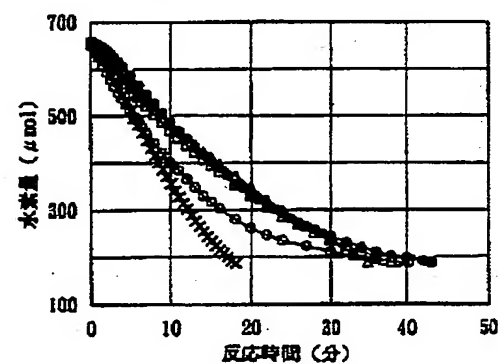
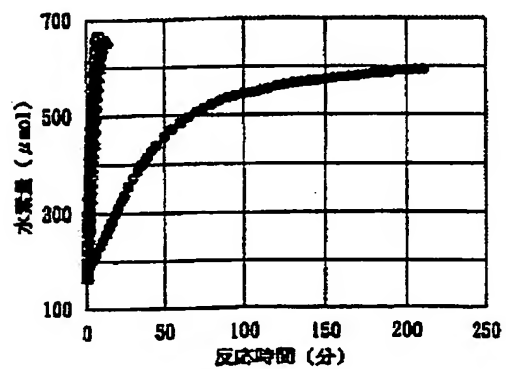


図2E 水分解反応 3回目



- 記号 : Ga添加酸化鉄
- △記号 : Mo添加酸化鉄
- 記号 : Al添加酸化鉄
- ×記号 : Zr添加酸化鉄
- 記号 : 酸化鉄のみ (無添加)

4/8

図3A 水分解反応 1回目

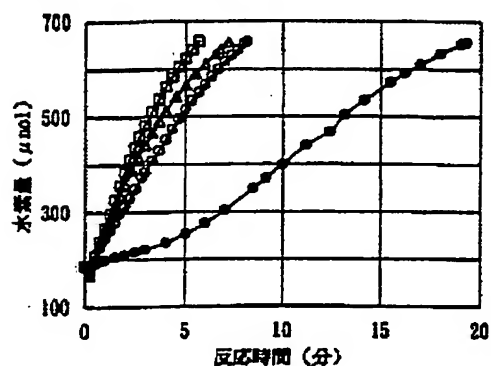


図3B 還元反応 1回目

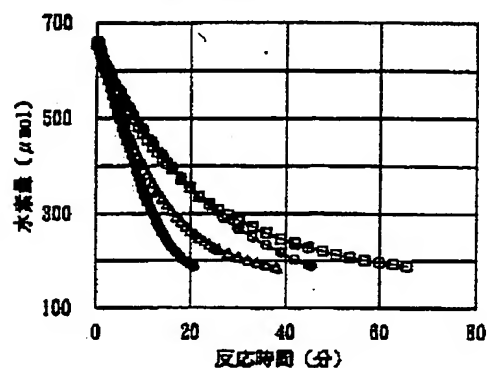


図3C 水分解反応 2回目

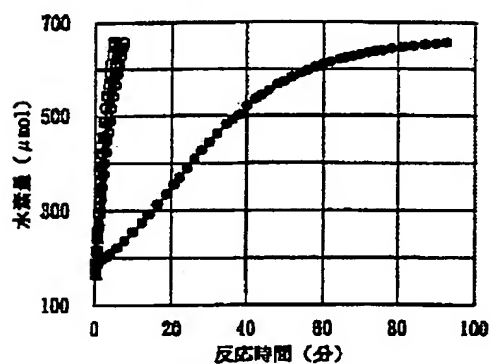


図3D 還元反応 2回目

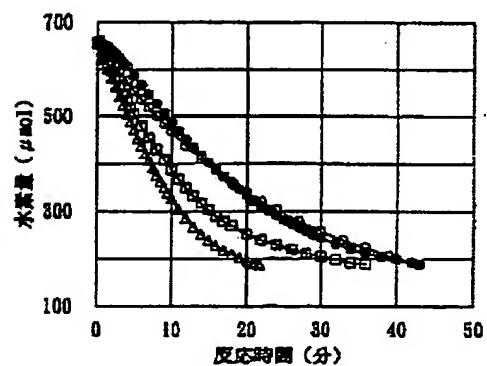
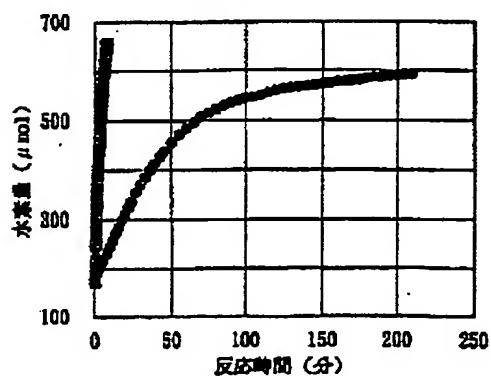


図3E 水分解反応 3回目

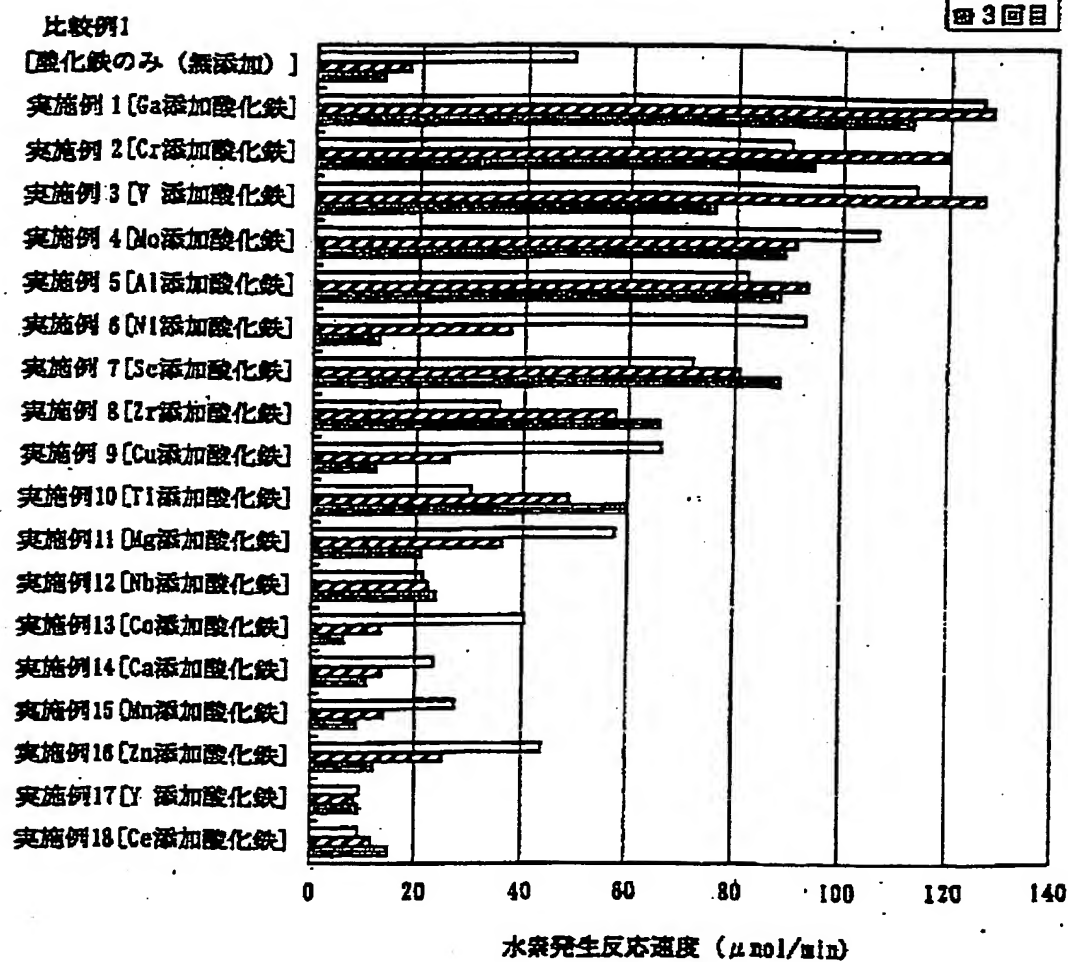


- 記号 : Sc添加酸化鉄
 △記号 : Cr添加酸化鉄
 □記号 : V添加酸化鉄
 ●記号 : 酸化鉄のみ(無添加)

5/8

水分解反応 水素発生反応速度

□	1回目
▨	2回目
▩	3回目



6/8

図5A 水分解反応 1回目

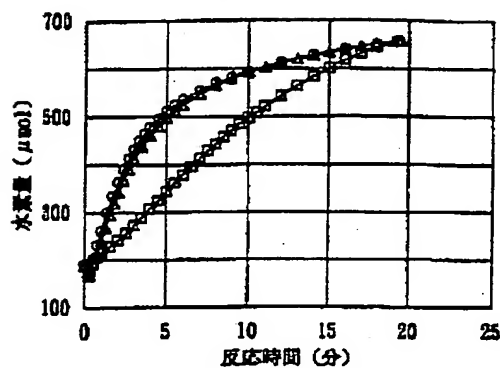


図5B 還元反応 1回目

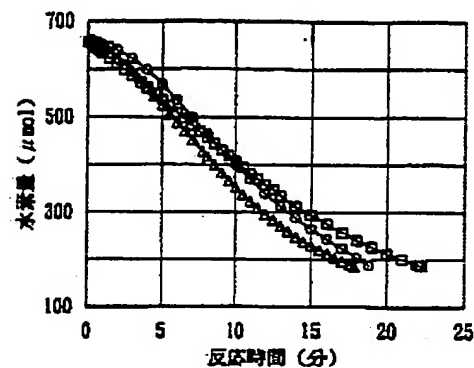


図5C 水分解反応 2回目

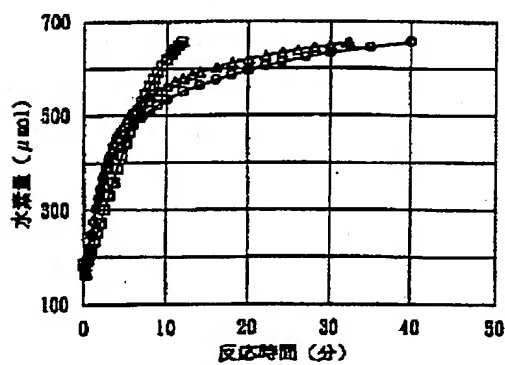


図5D 還元反応 2回目

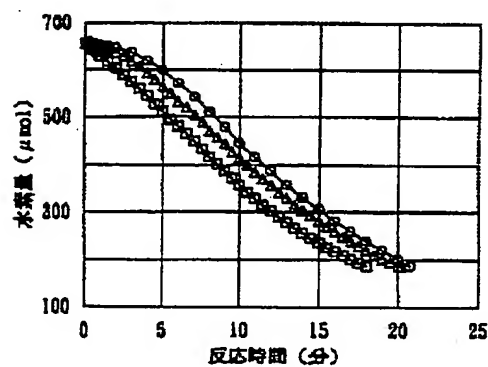
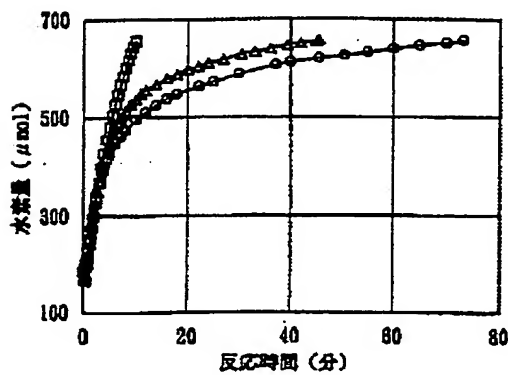


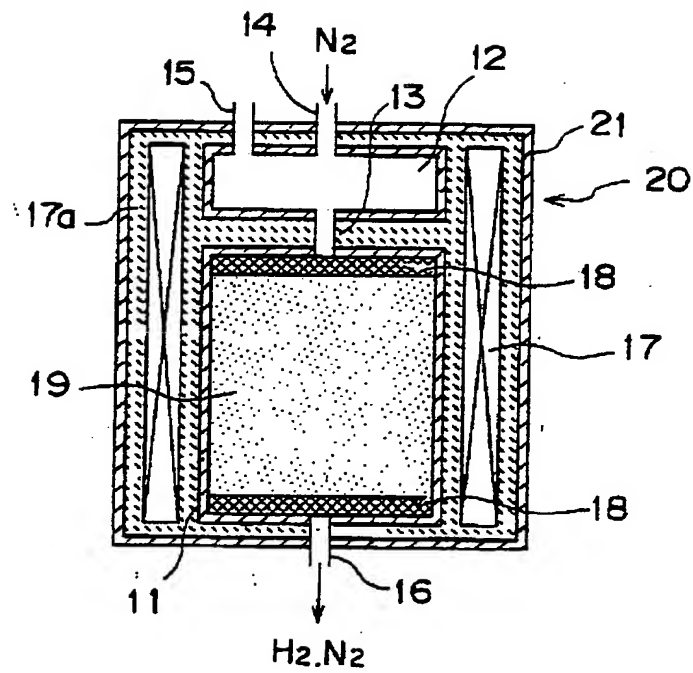
図5E 水分解反応 3回目



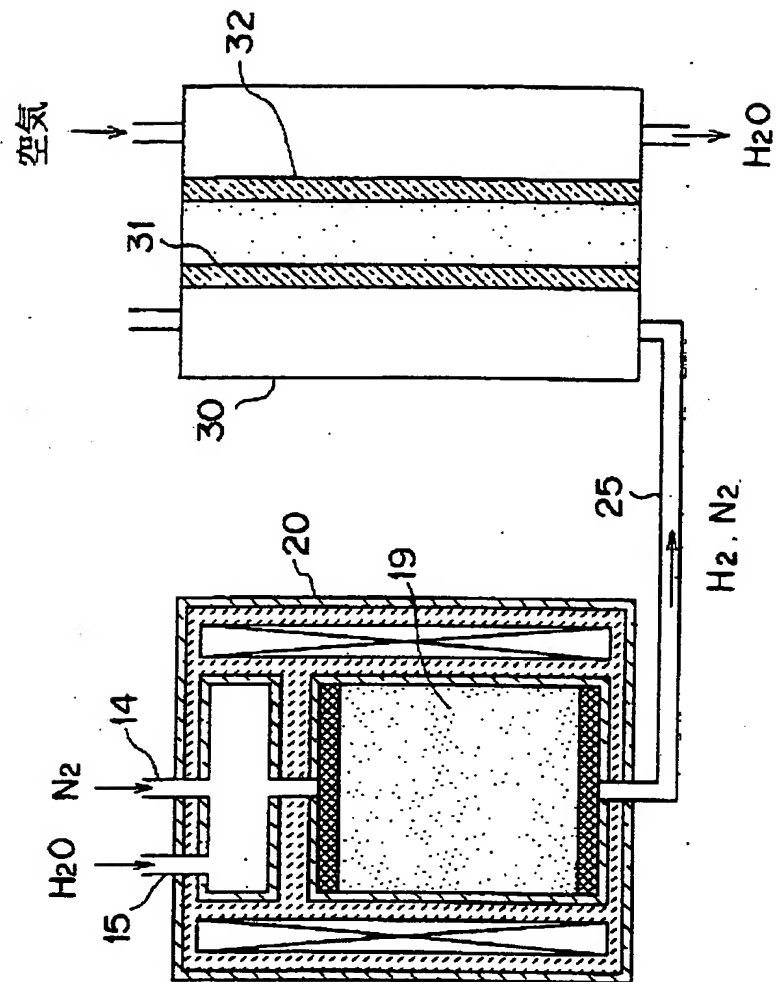
□記号: Zr添加酸化鉄 [共沈法(尿素法)による調製]

△記号: Zr添加酸化鉄 [含浸法による調製]

○記号: Fe₂O₃粉末試薬 (和光純薬工業株式会社)

$\frac{7}{8}$ 

8/8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/10, 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/06-3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2002-104801 A (Daihen Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims 1, 3, 7, 8; Par. Nos. [0018], [0030] (Family: none)	1-3
E, X	JP 2001-270701 A (Hiroshi TAMAURA), 02 October, 2001 (02.10.01), Abstract; Claim 1 (Family: none)	1
X	JP 11-322301 A (Nikon Corp.), 24 November, 1999 (24.11.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0019]; examples 3, 4 (Family: none)	1-5
X	JP 55-042222 A (Yahagi Seitetsu Kabushiki Kaisha), 25 March, 1980 (25.03.80), Claims; page 2, lower right column (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document reflecting to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2002 (29.05.02)Date of mailing of the international search report
11 June, 2002 (11.06.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 52-078692 A (Masahiro SUZUKI), 02 July, 1977 (02.07.77), Claims; page 4, upper right column (Family: none)	1-3
X	JP 52-037595 A (Shuji UMANO), 23 March, 1977 (23.03.77), Claims; page 2, upper left column (Family: none)	1, 4
A	JP 07-267601 A (Daimler-Benz Aerospace AG.), 17 October, 1995 (17.10.95), Abstract & EP 675075 A1 & DE 4410915 A1 & NO 9500487 A	1-8
X Y	JP 07-048127 A (Hiroshi TAMAURA), 21 February, 1995 (21.02.95), Abstract; Claims; Par. No. [0005]; example 4 (Family: none)	1, 4, 5 6-8
Y	JP 03-267558 A (Iseki & Co., Ltd.), 28 November, 1991 (28.11.91), Claims; Fig. 1 (Family: none)	6-8
Y	JP 04-100518 A (Iseki & Co., Ltd.), 02 April, 1992 (02.04.92), Claims; Fig. 1 (Family: none)	6-8
Y	JP 30-871 B1 (Saban S.A. Societe Holdings), 12 February, 1955 (12.02.55), Page 1, left column; Claims; Figs. 1, 2 (Family: none)	6-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/03257

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B3/10, 3/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B3/06-3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P 2002-104801 A (株式会社ダイヘン) 2002. 04. 10 請求項1, 3, 7, 8、段落18, 30 (ファミリーなし)	1-3
E, X	J P 2001-270701 A (玉浦裕) 2001. 10. 02 要約、請求項1 (ファミリーなし)	1
X	J P 11-322301 A (株式会社ニコン) 1999. 11. 24 特許請求の範囲、段落18, 19、 実施例3, 4 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 02

国際調査報告の発送日

11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 55-042222 A (矢作製鉄株式会社) 1980. 03. 25 特許請求の範囲、第2頁右下欄 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 52-078692 A (鈴木正弘) 1977. 07. 02 特許請求の範囲、第4頁右上欄 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 52-037595 A (馬野周二) 1977. 03. 23 特許請求の範囲、第2頁左上欄 (ファミリーなし)	1, 4
A	JP 07-267601 A (ダイムラー・ベンツ・エアロスペース・アクチエンゲゼルシャフト) 1995. 10. 17 要約 & EP 675075 A1 & DE 4410915 A1 & NO 9500487 A	1-8
X Y	JP 07-048127 A (玉浦裕) 1995. 02. 21 要約、特許請求の範囲、段落5、実施例4 (ファミリーなし)	1, 4, 5 6-8
Y	JP 03-267558 A (井関農機株式会社) 1991. 11. 28 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 04-100518 A (井関農機株式会社) 1992. 04. 02 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 30-871 B1 (サーバン、エス、アー、ソシエテ、ホールディング) 1955. 02. 12 第1頁左欄、特許請求の範囲、第1図、 第2図 (ファミリーなし)	6-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.